



⑩ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHE  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ Offenlegungsschrift

⑩ DE 197 32 016 A 1

⑤ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
A 61 K 7/13

⑲ Aktenzeichen: 197 32 016.3  
⑳ Anmeldetag: 25. 7. 97  
㉑ Offenlegungstag: 28. 1. 99

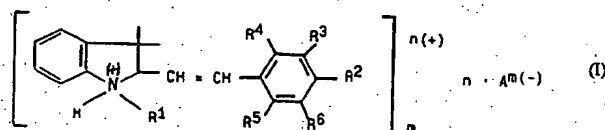
DE 197 32 016 A 1

⑦ Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑧ Erfinder:  
Rose, David, Dr., 40723 Hilden, DE; Meinigke,  
Bernd, Dr., 51381 Leverkusen, DE; Höffkes, Horst,  
Dr., 40595 Düsseldorf, DE

⑤④ Haarfärbemittel

⑤⑦ Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Methinfarbstoffen der Formel I



in der R<sup>1</sup> bevorzugt eine Methylgruppe und R<sup>2</sup> entweder eine Gruppe - OR<sup>7</sup> oder eine Gruppe

<sup>(7)</sup> -NHR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>

und A ein m-wertiges, wasserlöslich machendes Kation ist, zur Färbung von Keratinfasern, insbesondere von menschlichen Haaren. Bevorzugt ist R<sup>1</sup> eine Methylgruppe und A ein Chlorid-, Bromid-, Jodid-, Sulfat-, Perchlorat-, Tetrachlorozinkat-, Tetrafluorborat- oder Tetraphenylborat-Anion. Die Haarfärbemittel enthalten Methinfarbstoffe der Formel I in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Färbemittel, in einem wäßrigen Träger.

Die Verbindungen der Formel I erzeugen intensive, licht- und reibechte Färbungen im Bereich gelber, roter und violetter Nuancen.

BEST AVAILABLE COPY

DE 197 32 016 A 1

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Methinfarbstoffen einer spezifischen Struktur zum Färben von Keratinfasern, insbesondere von menschlichen Haaren.

Für das Färben von keratinischen Fasern spielen neben den Oxidationsfarbstoffen, die zu besonders echten, dauerhaften Haarfarbungen führen, besonders die direktziehenden Haarfarbstoffe eine wichtige Rolle. Diese Farbstoffe erzeugen auf dem Haar semipermanente oder temporäre Färbungen, die eine geringere Stabilität gegen das Haarewaschen aufweisen. Als direktziehende Farbstoffe werden vorwiegend Verbindungen eingesetzt, die zur Gruppe der Nitrobenzole gehören. Diese weisen aber oft nicht die zur Färbung aus wässriger Flotte erforderliche Wasserlöslichkeit auf. Bekannte direktziehende Farbstoffe sind z. B. Anthrachinonfarbstoffe, Indophenole, Triphenylmethanfarbstoffe und kationische Azofarbstoffe.

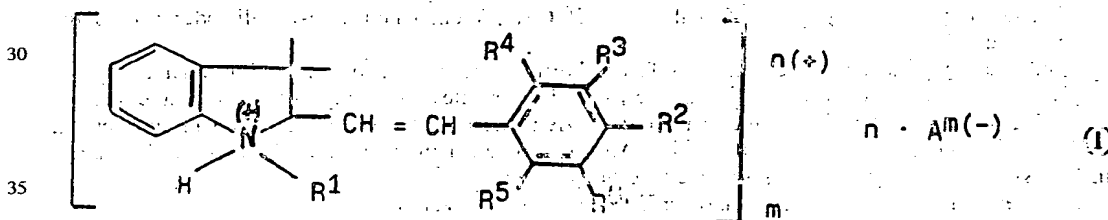
Die kationischen Farbstoffe haben den Vorteil einer guten Wasserlöslichkeit und eines guten Aufziehvermögens auf die meist negativ geladene Proteinfaser.

Aus WO 95/01772 A1 und WO 95/15144 A1 sind z. B. kationische Azo- und Azomethinfarbstoffe bekannt, die sich auch zur Haarfärbung unter physiologisch annehmbaren Bedingungen der Temperatur und der Verweilzeit eignen. Ein Problem, das bei der Verwendung solcher Farbstoffe zum Haarefärben besteht, ist eine zu starke Anfärbung der Kopfhaut.

Es bestand daher die Aufgabe, solche Farbstoffe zu finden, die bei niedriger Temperatur und in kurzer Verweilzeit intensive Farbtönen ausbilden und die Kopfhaut nicht zu stark anfärben. Die Farbstoffe sollen außerdem eine gute Stabilität gegen Licht, Wärme, Schweiß und Haarwaschmittel sowie gegen die bei der Dauerwellung des Haars verwendeten Chemikalien aufweisen. Schließlich sollen sie auch in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein. Sie sollten auch eine gute Verträglichkeit mit anderen Farbstoffen und z. B. auch mit Oxidationsfarbstoffen und den in Oxidationsfärbemitteln üblichen Komponenten aufweisen, da man zur Nuancenabwandlung gerne direktziehende Farbstoffe unterschiedlichen Typs und Oxidationsfarbstoffe kombiniert. Daher ist auch eine gute Stabilität gegen Oxidations- und Reduktionsmittel erforderlich.

Es wurde nun gefunden, daß bestimmte Methinfarbstoffe die gestellten Anforderungen in hohem Maße erfüllen:

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Methinfarbstoffen der Formel I



in der R<sup>1</sup> eine Alkylgruppe mit 1-4 C-Atomen oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 2-4 C-Atomen ist und R<sup>2</sup> eine Gruppe -OR<sup>7</sup>, worin R<sup>7</sup> eine Alkylgruppe mit 1-4 C-Atomen oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 2-4 C-Atomen ist oder R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> zusammen eine Methylendioxygruppe bilden, oder R<sup>2</sup> eine Gruppe



ist, in der R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 1-4 C-Atomen oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 2-4 C-Atomen oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen Pyrrolidin-, Piperidin- oder Piperazinring bilden oder gemeinsam mit den Gruppen R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> ein 4 H-Tetrahydrochinolizin-Ringsystem bilden und die Gruppen R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, oder eine Gruppe OR<sup>10</sup> sind, in der R<sup>10</sup> Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1-4 C-Atomen oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist, n die Zahl der Ammoniumgruppen im Kation und A ein m-wertiges wasserlöslichmachendes Anion ist; zum Färben von Keratinfasern, insbesondere von menschlichen Haaren.

Unter Keratinfasern werden Wolle, Felle, Pelze, Federn und Haare verstanden. Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäß zu verwendenden Methinfarbstoffe der Formel I besteht in einem hohen Egalisierungsvermögen, d. h., daß der Farbstoff auf Haarschaft und Haarspitze etwa gleich stark aufzieht. Viele Farbstoffe haben nämlich den Nachteil, daß sie die stärker strapazierten Haarspitzen intensiver anfärben als den glatten Haarschaft am Haaransatz.

Die Farbstoffe der Formel I sind teilweise literaturbekannt, solche, die nicht bekannt sind, lassen sich nach literaturbekannten Herstellverfahren gewinnen. Die Herstellung zweier literaturunbekannter Farbstoffe der Formel I ist im Beispielteil näher beschrieben.

Bevorzugt geeignete Farbstoffe der Formel I sind solche, bei denen R<sup>1</sup> eine Methylgruppe ist. Als Anion A<sup>m(-)</sup> eignen sich z. B. Chlorid, Bromid, Jodid, Sulfat, Perchlorat, Tetrafluorborat, Tetraphenylborat und Tetrachlorozinkat.

Es ist nicht erforderlich, daß der Farbstoff als einheitliche Verbindung vorliegt, es kann auch ein Gemisch verschiedener Farbstoffe der Formel I als Farbstoff verwendet werden. Die Verbindungen der Formel I liefern intensive, licht- und reibechte Färbungen im Bereich gelber, roter und violetter Nuancen, wobei im neutralen und alkalischen pH-Bereich etwas dunklere Nuancen erhalten werden als im sauren pH-Bereich.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Haarfärbemittel, die Methinfarbstoffe der Formel I gemäß Anspruch 1 in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Haarfärbemittel, in einem wasserhaltigen Träger enthalten.

Als Träger dienen Cremes, Emulsionen, Gele, Shampoos, Schaumaerosole oder andere Zubereitungen, die eine

gleichmäßige Verteilung des Farbstoffes auf dem Haar ermöglichen.

Übliche Bestandteile solcher kosmetischer Zubereitungen sind z. B. Netz- und Emulgiermittel, z. B. nichtionische, zwittertonische, anionische oder kationische Tenside, Verdickungsmittel, haarpflegende Zusätze, Elektrolyt- und Puffersalze, Reduktionsmittel (Antioxidantien), Komplexbildner, Konservierungsmittel und Lösungsmittel bzw. Lösungsver-

mittel. Geeignete nichtionische Tenside sind z. B. Fettalkoholpolyglycoether, Alkyl-(oligo)-glucoside, Aminoxid-Tenside, oxethylierter Fettsäurepartialglyceride und oxethylierte Sorbitanfettsäureester. Geeignete anionische Tenside sind z. B. Alkylpolyglycoethersulfate, Seifen oder Etherseifen (Alkylpolyglycoether-carboxylatsalze), Acylseihionate oder sulfatierbare Fettsäurepartialglyceride. Geeignete zwitterionische Tenside sind die Alkylbetaine und Acylamidopropylbetaine, betaine und Imidazoliniumbetaine. Geeignete kationische Tenside sind Alkyl-trimethylammonium-Salze, Alkyl-4-ethylbenzylammoniumsalze und Alkylpyridinium-Salze. Alle genannten Tenside zeichnen sich bevorzugt durch eine lineare Alkyl- oder Acylgruppe mit 12 bis 18 C-Atomen aus.

Als Verdickungsmittel können entweder emulgierte Fettstoffe, z. B. emulgierte Fettalkohole oder Paraffine verwendet werden, oder es werden wasserlösliche polymere Hydrocolloide, z. B. Celluloseether, Pflanzengumme, Biopolymere (Xanthan- oder Succinoglycan-Gum), synthetische polymere Verdickungsmittel (Polyacrylate, Polyurethane, Polyacrylamide) oder anorganische Verdickungsmittel (verdickende Kieselsäuren, Schichtsilikate) eingesetzt.

Als haarpflegende Zusätze eignen sich z. B. wasserlösliche, kationische oder zwitterionische Polymere, Proteinderivate, Pantothenäure oder Panthenol, Vitamine, Pflanzenextrakte, Cholesterin und Zucker.

Als Elektrolyte und Puffersalze eignen sich Ammoniumsulfat, Ammoniumhydrogensulfat, Ammoniumchlorid, Alkaliamine, z. B. Triethanolamin oder 2-Amino-2-methylpropanol.

Als Komplexbildner können z. B. Nitrilotriacetat (NTA) oder Ethylendiamin-tetraacetat (EDTA), Hydroxyethan-1,1-diphosphonat oder Natriumcitrat eingesetzt werden.

Als Konservierungsmittel eignen sich u. a. die Ester der p-Hydroxybenzoesäure, Natriumsorbat, Na-Salicylat oder Phenoxylethanol.

Als Lösungsmittel oder Lösungsvermittler zur Verbesserung des Farbaufzugs können u. a. Benzylalkohol, Methoxybutanol, Butyldiglycol oder Propylenglycol zugegeben werden.

Besonders geeignet als Träger ist eine Cremeemulsion vom Öl-in-Wasser-Typ mit einem Gehalt von 1-25 Gew.-% einer emulgierten Fettkomponente, 0,5-30 Gew.-% eines Emulgators aus der Gruppe der nichtionischen, zwittertonischen oder anionischen Tenside oder ein Gel mit einem Gehalt von 1-20 Gew.-% einer Fettsäure-Alkali- oder Ammoniumseife, bevorzugt Ammoniumoleat.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Methinfarbstoffe der Formel 1 werden in den Träger in einer Menge von 0,01-1 Gew.-%, bevorzugt in einer Menge von 0,05-0,5 Gew.-%, eingearbeitet. Bevorzugt werden zur Erzeugung natürlich aussehender Haarfarbungen gleichzeitig auch andere direktziehende Farbstoffe sowie gegebenenfalls auch Oxidationsfarbstoff-Vorprodukte eingesetzt, die unmittelbar vor Anwendung auf dem Haar durch Zusatz eines Oxidationsmittels, z. B. einer Wasserstoffperoxid-Lösung, entwickelt werden müssen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern:

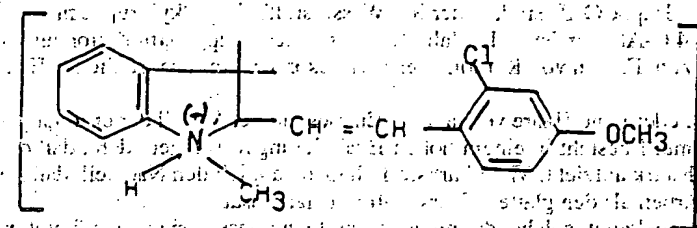
#### Beispiele

##### 1. Farbstoffe

Es wurden die folgenden Methinfarbstoffe hergestellt:

##### Beispiel 1

$R^1 = -CH_3$ ,  $R^2 = OCH_3$ ,  $R^3, R^5, R^6 = H$ ,  $R^4 = Cl$   
 $n = 1$ ,  $m = 2$ ,  $A = ZnCl_2$

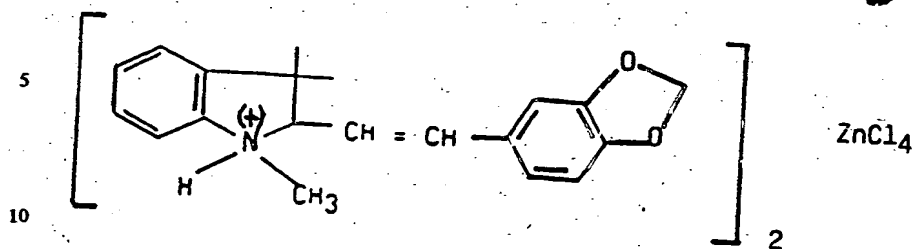


##### Herstellung

0,05 Mol 2-Methylen-1,3,3-trimethylindolin wurde in 24 ml Eisessig bei 20°C gelöst. 0,05 Mol 2-Chlor-4-methoxybenzaldehyd wurde zur Lösung gegeben und diese dann 4 Stunden auf 80°C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf 20°C wurde mit 500 ml Wasser verdünnt und eine Lösung von 7,5 g  $ZnCl_2$  in 50 ml konz. Salzsäure zugegeben. Das ausgefallene Produkt wurde abfiltriert und bei ca. 60°C im Vakuum getrocknet. Es wurden rote Kristalle erhalten.

##### Beispiel 2

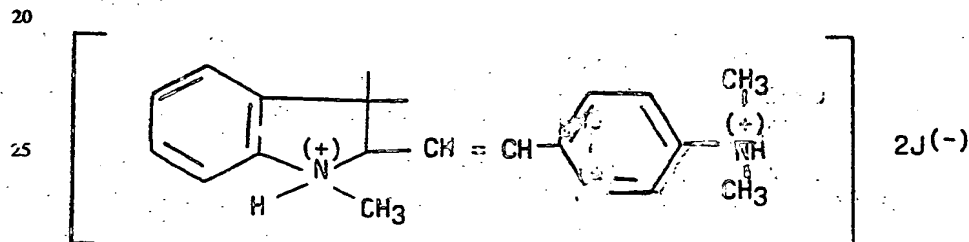
$R^1 = -CH_3$ ,  $R^2, R^3 = O-CH_2-O$ ,  $R^4, R^5, R^6 = H$

n = 1, m = 2, A = ZnCl<sub>4</sub>

15 Die Herstellung erfolgte analog Beispiel 1, wobei anstelle von 2-Chlor-4-methoxybenzaldehyd der 3,4-Methylenedioxybenzaldehyd (piperonal) eingesetzt wurde.

## Beispiel 3

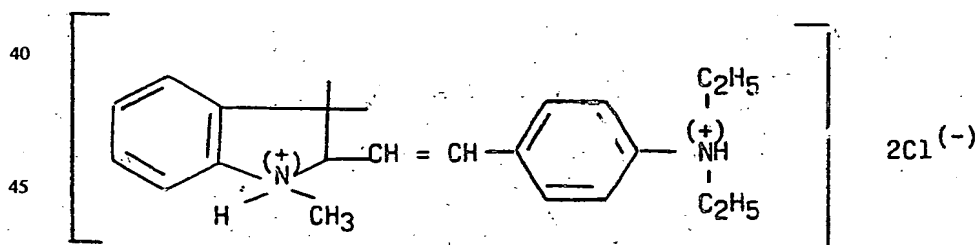
20  $R^1 = -CH_3$ ,  $R^2 = N^+(H)(CH_3)_2$ ,  $R^3, R^4, R^5, R^6 = H$ ,  
n = 2, m = 1, A = J<sup>-</sup>.



(nach Aus. J. Chem. (1977), 30, (3), 689

## Beispiel 4

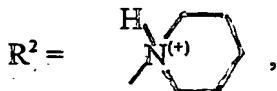
35  $R^1 = -CH_3$ ,  $R^2 = N^+(H)(C_2H_5)_2$ ,  $R^3, R^4, R^5, R^6 = H$ ,  
n = 2, m = 1, A = Cl<sup>-</sup>.



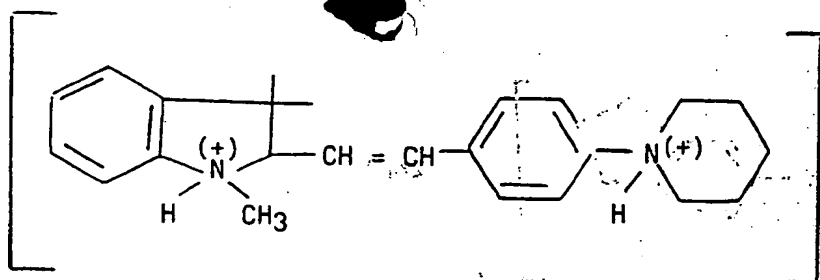
(nach DE 32 10 596 A1)

## Beispiel 5

55  $R^1 = CH_3$



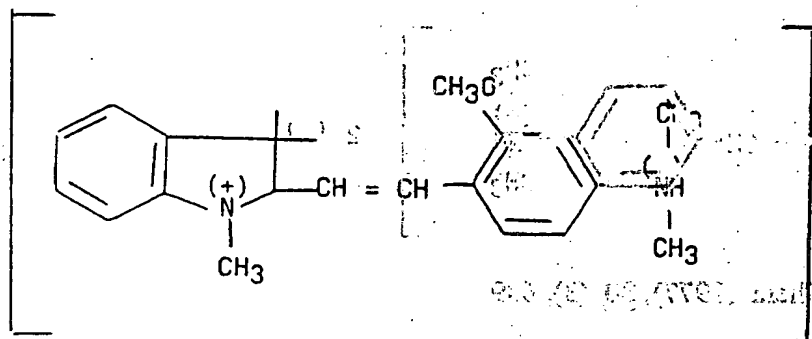
$R^3, R^4, R^5, R^6 = H$ ,  
n = 2, m = 1, A = J<sup>-</sup>.



2J(-)

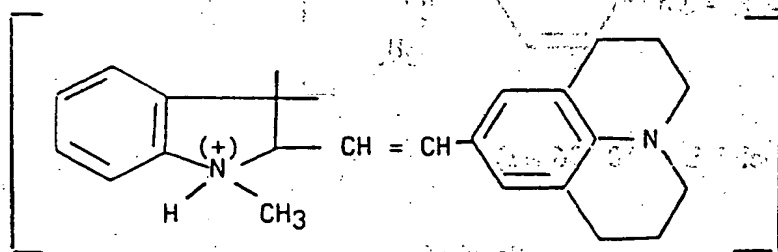
(nach J. Soc. Dyers, Colour. (1974), 90, 97)

## Beispiel 6

 $R^1 = -CH_3, R^2 = N^{(+)}H(CH_3)_2, R^3 = H, R^4 = -OCH_3, R^5, R^6 = H, n=2, m=1, A=ZnCl_4^{-}$ 
ZnCl<sub>4</sub>

Die Herstellung erfolgte analog Beispiel 1 unter Einsatz von 2-Methoxy-4-dimethylaminobenzaldehyd. Es wurden grüne Kristalle (FP: 95–100°C) erhalten.

## Beispiel 7

 $R^1 = -CH_3, R^2, R^3, R^6 =$ 
, n=2, m=1, A = ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>ClO<sub>4</sub>

(nach: Khim. Geterotsikl. Soedn. (1982), (4), 450 – 2)

## II. Haarfärbeversuche

Es wurden Haarfärbecrémes der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

Fettalkohol C<sub>12</sub>–C<sub>18</sub>  
 Fettalkohol C<sub>12</sub>–C<sub>18</sub> + 2EO-sulfat, Na-Salz (28%ig)  
 Wasser  
 Methinfarbstoff (Beispiel 1–7)

10 g  
 25 g  
 55 g  
 1 g

Ammoniumsulfat

Wasser und  $\text{NH}_3$  oder  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  zur pH-Wert-Einstellung

- Die Bestandteile wurden der Reihe nach miteinander vermischt. Nach Zugabe des Methinfarbstoffs wurde mit konz. Ammoniak-Lösung oder mit  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ -Lösung der pH-Wert auf den gewünschten Bereich (5, 7 oder 9) eingestellt und mit Wasser auf 100 g aufgefüllt.

Die Färbecreme wurde auf 5 cm lange Strähnen standardisierten, zu 90% ergrauten, aber nicht besonders vorbehandelten Menschenhaars aufgetragen und dort 30 Minuten bei 27°C belassen. Nach Beendigung des Färbeprozesses wurde das Haar gespült, mit einem üblichen Shampoo ausgewaschen und anschließend getrocknet.

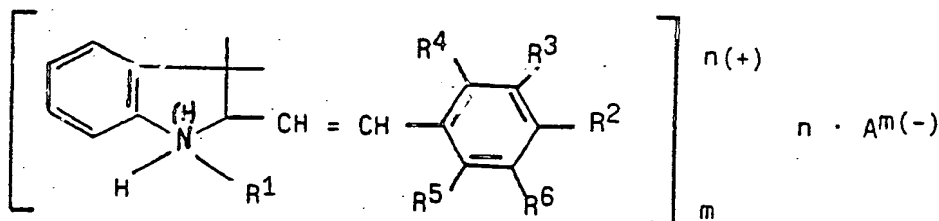
- Das Ergebnis der Färbeversuche ist der folgenden Tabelle zu entnehmen:

Tabelle

Farbstoff	pH - Wert	Nuance des gefärbten Haars
Beispiel 1	9	dunkelmagenta
Beispiel 2	5	gelb
Beispiel 2	7 - 9	gelborange
Beispiel 3	7	tiefmagenta
Beispiel 4	7	tiefmagenta
Beispiel 5	7	orchideenpurpur
Beispiel 6	7	violettrot
Beispiel 7	5 - 9	tiefviolett

## Patentansprüche

## 1. Verwendung von Methinfarbstoffen der Formel I



in der  $\text{R}^1$  eine Alkylgruppe mit 1-4 C-Atomen oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 4 C-Atomen ist und  $\text{R}^2$  eine Gruppe  $-\text{OR}^7$ , worin  $\text{R}^7$  eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 4 C-Atomen, oder  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  gemeinsam eine Methylendioxygruppe bilden, oder  $\text{R}^2$  eine Gruppe



ist, in der  $\text{R}^8$  und  $\text{R}^9$  unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 4 C-Atomen oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen Pyrrolidin-, Piperidin- oder Piperazinring bilden, oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom und den Gruppen  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^6$  ein 4H-Tetrahydrochinolizin-Ring-System bilden und die Gruppen  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor oder eine Gruppe  $\text{OR}^{10}$  sind, in der  $\text{R}^{10}$  Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist, n die Zahl der Ammoniumgruppen im Cyanin-Kation und A ein m-wertiges wasserlöslichmachendes Anion ist, zum Färben von Keratinfasern, insbesondere von menschlichen Haaren.

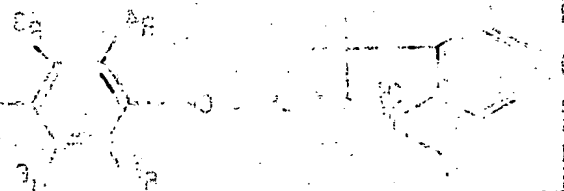
2. Verwendung von Methinfarbstoffen der Formel 1 gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  $\text{R}^1$  eine Methylgruppe darstellt.

3. Verwendung von Methinfarbstoffen der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß A ein Anion aus der Gruppe Chlorid, Bromid, Jodid, Sulfat, Perchlorat, Tetrachlorozinkat, Tetrafluoroborat oder Tetraphenylborat ist.

4. Haarfärbemittel, dadurch gekennzeichnet, daß es Methinfarbstoffe der Formel 1 in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-% bezogen auf das gesamte Haarfärbemittel, in einem wasserhaltigen Träger enthält.

Beispiel 1	0	0
Beispiel 2	2	0
Beispiel 3	2	2
Beispiel 4	7	0
Beispiel 5	7	0
Beispiel 6	7	0
Beispiel 7	2	2

Formel 1



Die Erfindung betrifft ein Haarfärbemittel, das Methinfarbstoffe in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-% bezogen auf das gesamte Haarfärbemittel, in einem wasserhaltigen Träger enthält.

Formel 2

Die Erfindung betrifft ein Haarfärbemittel, das Methinfarbstoffe in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-% bezogen auf das gesamte Haarfärbemittel, in einem wasserhaltigen Träger enthält.

BEST AVAILABLE COPY

- Leerseite -

BEST AVAILABLE COPY